



TITLE:

# 2成分流体相分離の様相と分子間力 (液体の構造と電子物性, 科研費研究 会報告)

AUTHOR(S):

塩谷, 寔彦; 上田, 顕

---

CITATION:

塩谷, 寔彦 ...[et al]. 2成分流体相分離の様相と分子間力(液体の構造と電子物性, 科研費研究会報告). 物性研究 1986, 46(1): A79-A83

ISSUE DATE:

1986-04-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/91929>

RIGHT:

## 2成分流体相分離の様相と分子間力

塩谷 晃彦 (中部大), 上田 顯 (京大工)

単純な2成分混合流体でも才1種, 才2種の臨界曲線をもつことがわかり, これと分子間力の特徴と関連づける仕事は70年代初期に行われた。分子間力を引力と斥力から成るとすると, それぞれを特徴づけるハフメータは  $\epsilon_{ij}$  と  $\sigma_{ij}$  であるが, Rigby<sup>1)</sup>は, 井戸型ポテンシャルをもつ剛体球2成分系について,  $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$ ,  $\epsilon_{12}/\epsilon_{22}$  の臨界曲線に対する効果方を調べている。臨界曲線から気-気, 気-液, 液-液平衡の様相についての情報が得られるが, これだけでポテンシャルの特徴が相図にどう反映されるかを知るには不十分である。しかし相図を求めるには多量の計算を要するため, 殆んど計算が行われていない。

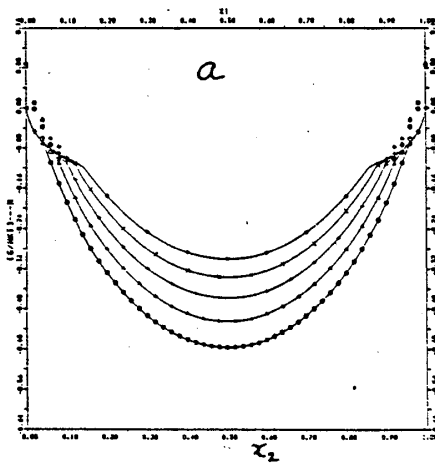
Van Konynenburg と Scott<sup>2)</sup>は Van der Waals の状態方程式を2成分流体に適用し,  $\epsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  の代りに方程式に含まれる  $a_{ij}$ ,  $b_{ij}$  の効果方を, 主として対称な混合物について, 詳細に調べているが,  $\epsilon_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  との関係を見ようとなると, 隔靴搔痒の感がある。Ichimura と Ueda<sup>3)</sup>は, Rigby のポテンシャルを用い, 対称な分子に対して  $\epsilon_{12}/\epsilon_{22} = 0.6, 0.8$  の場合の相図を詳細に算き出した。とくに相図を求めるには必要な化学ポテンシャルの位相幾何学的特徴をグラフ的に明らかにした。

このポテンシャルの示す相図をより組織的に調べるための計算を始めたが, この報告では途中経過であるが, これまでに得られた結果を述べる。ポテンシャルは,

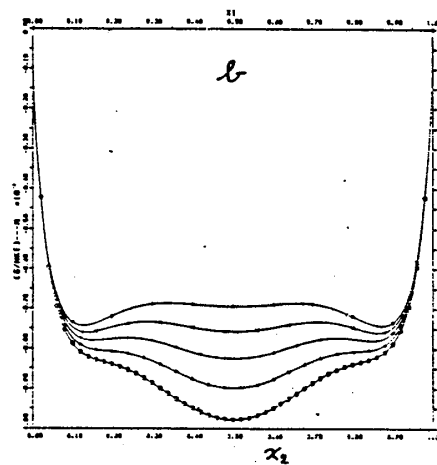
$$\phi_{12}(\lambda) = \begin{cases} \infty & 0 \leq \lambda \leq \sigma_{ij} \\ -\epsilon_{ij} & \sigma_{ij} < \lambda \leq 1.5 \sigma_{ij} \\ 0 & 1.5 \sigma_{ij} < \lambda \end{cases}$$

$$\epsilon_{12}/\epsilon_{22} = \xi \left( \epsilon_{11}/\epsilon_{22} \right)^{1/2}, \quad \sigma_{12} = \frac{1}{2} (\sigma_{11} + \sigma_{22}) (1 + \Delta)$$

であって,  $\xi$  と  $\Delta$  は Berthelot 則, Lorentz 則から示すハフメータである。計算では,  $\sigma_{11}$  と  $\sigma_{22}$  の2成分剛体球系を無攝動系とし Leonard-Henderson-Barker の1次の攝動理論を用いて Gibbs 自由エネルギーを



- PRES=0.123
- △ PRES=0.133
- + PRES=0.143
- × PRES=0.153
- ◇ PRES=0.163



- PRES=0.273
- △ PRES=0.283
- + PRES=0.293
- × PRES=0.303
- ◇ PRES=0.313

図 1

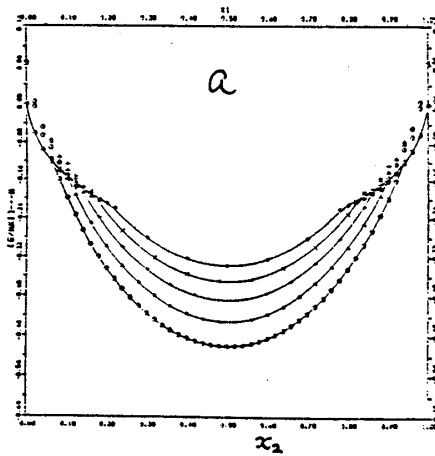
$$T^* = 1.20$$

$$\Delta = -0.08$$

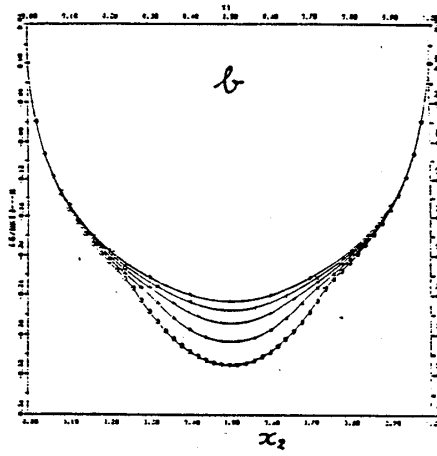
$$\xi = 0.60$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{22}} = 1.00$$



- PRES=0.123
- △ PRES=0.133
- + PRES=0.143
- × PRES=0.153
- ◇ PRES=0.163



- PRES=0.173
- △ PRES=0.183
- + PRES=0.193
- × PRES=0.203
- ◇ PRES=0.213

図 2

$$T^* = 1.20$$

$$\Delta = -0.16$$

$$\xi = 0.80$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\varepsilon_{11}}{\varepsilon_{22}} = 1.00$$

求める。混合の Gibbs エネルギー  $(G/NkT)^M = G/NkT - x_1(G/NkT)_1 - x_2(G/NkT)_2$  を  $x_2$  の関数としてプロットした例を図 1, 2 に示す。これらは対称 ( $\sigma_{11}/\sigma_{22} = 1.0$ ,  $\varepsilon_{11}/\varepsilon_{22} = 1.0$ ) な場合である。図 1 は  $P^* (= P\sigma_{22}^3/\varepsilon) = 0.123 \sim 0.163$  (a) と  $0.273 \sim 0.313$  (b) に分けて  $(G/NkT)^M$  を描いたもので、図 3 の  $\xi = 0.6$ ,  $1+\Delta = 0.92$  の場合である。図 2 は  $P^* = 0.123 \sim 0.163$  (a),  $P^* = 0.173 \sim 0.213$  (b) に分けてあり、図 3 の  $\xi = 0.8$ ,  $1+\Delta = 0.84$  に対応する。これらの曲線の共通接線の接点の座標を讀んで共存曲線を求める。  $\xi = 0.6 \sim 1.4$ ,  $\Delta = -0.16 \sim +0.16$  の範囲で、  $T^* = 1.2$  における相図 ( $P^*-x$ ) を図 3 に示す。 Ichimura と Ueda が調べたのは  $\Delta = 0$  で  $\xi = 0.6, 0.8$  の場合である。斜線は計算されたもの

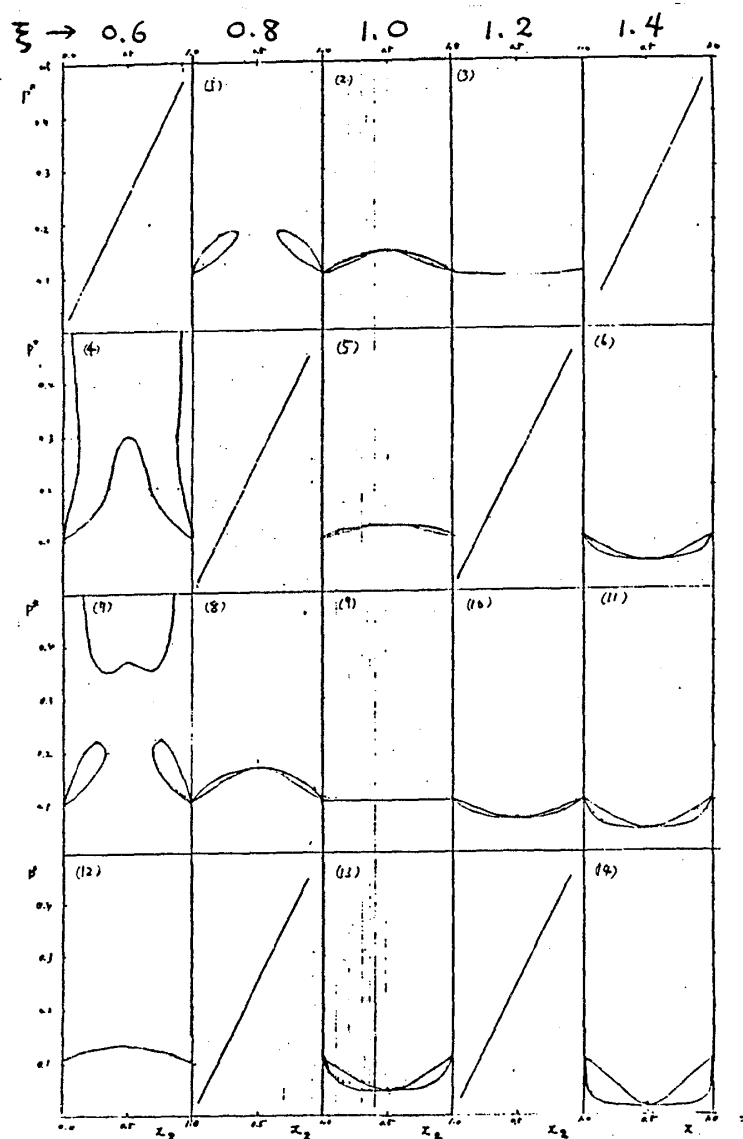


図 3  $T^*=1.2$   $\sigma_{11}/\sigma_{22}=1$   $\epsilon_{11}/\epsilon_{22}=1$

場合である。

Berthelot 則 ( $\Delta=1.0$ ),

Lorentz 則 ( $\Delta=0$ )

とみた場合と比較すると、 $\Delta < 1$  では異種分子間引

力が弱く、 $\Delta < 0$

では異種分子間斥

力が小さい分だけ近づき易い。

また  $\Delta > 1$ ,  $\Delta > 0$

の場合はそれぞれ逆の状況に対応する。図 3 から次

のようになる。

(i)  $\Delta = 0$  のとき、異

種間引力が強

くて  $\Delta > 1$  なら

ば、負の共沸

点が見られる。

$\Delta < 1$  ならば、

$\Delta$  が 1 に近い

ときには正の

共沸点が見ら

れ、1 から離

れると、気-液

共存曲線は 2 つに分岐する傾向をもつ。

(ii)  $\Delta = 1$  のとき、 $\Delta < 0$  ならば正の共沸点、 $\Delta > 0$  ならば負の共沸点が見られる。これは新しい結果である。

(iii)  $\Delta \neq 1$ ,  $\Delta \neq 0$  の場合は  $\Delta$  による引力の強弱と、 $\Delta$  による斥力の強弱とが加わって、共沸点は正 ( $\Delta = 0.6$ ,  $\Delta = 0.8$  の場合) になったり、負 ( $\Delta = 1.2$ ,  $\Delta = -0.16$ ) になったりする。

(iv)  $\Delta > 1$  で  $\Delta > 1$  の場合は常に負の共沸点が見られる。

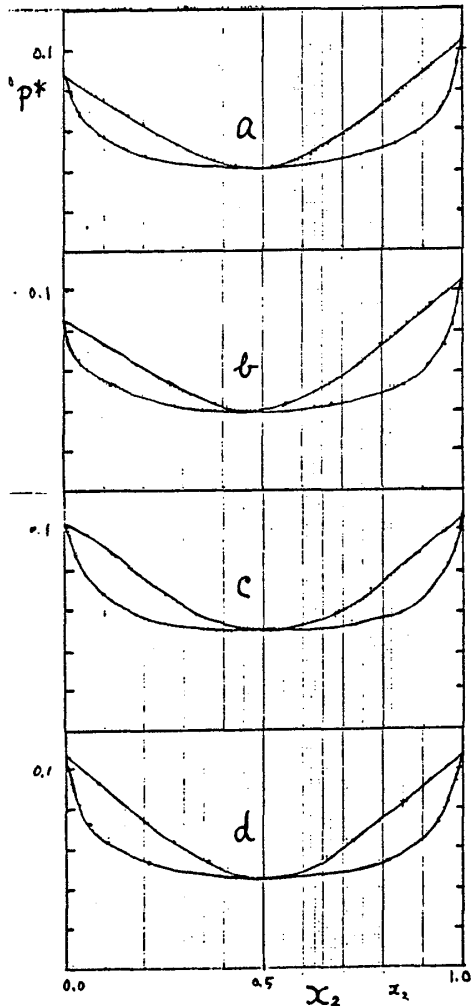


図 4

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.01$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.05$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.05$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.01$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.00$$

$$T^* = 1.2 \quad \xi = 1.4 \quad \Delta = 0.0$$

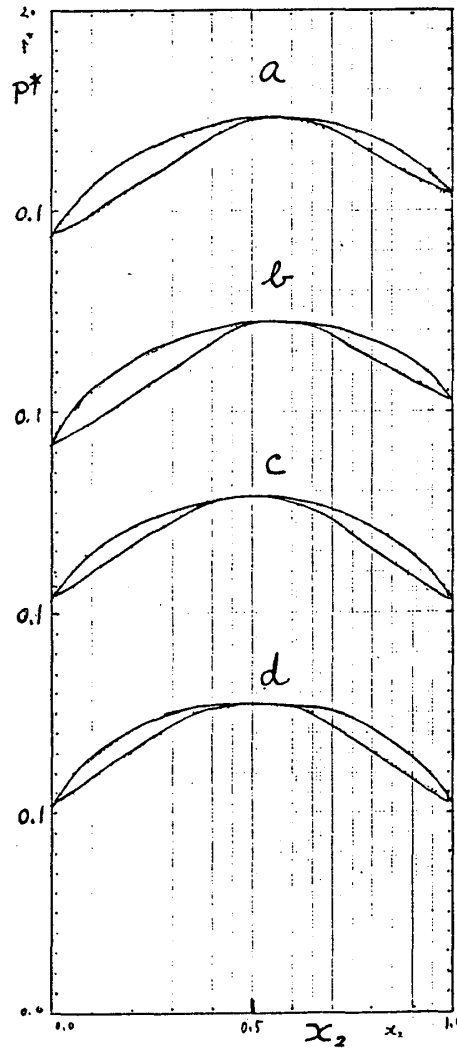


図 5

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.01$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.05$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.05$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.01$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\sigma_{11}}{\sigma_{22}} = 1.00$$

$$\frac{\epsilon_{11}}{\epsilon_{22}} = 1.00$$

$$T^* = 1.2 \quad \xi = 0.8 \quad \Delta = 0.0$$

$\epsilon_{11}/\epsilon_{22}$ ,  $\sigma_{11}/\sigma_{22}$  を 1.0 から大きくしたとき、共沸点の位置 ( $x_2$ ) の変化を 図 4 (負の共沸点) と 図 5 (正の共沸点) に示す。いずれも  $\Delta = 0.0$  の場合である。対称な場合 (図 4d, 5d) と比較して,  $\sigma_{11}/\sigma_{22} > 1.0$  とすると分子間同志の斥力を強め,  $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} > 1.0$  とすると分子間同志の引力を強めることに注意する。負の共沸点の場合には,  $\epsilon_{11}/\epsilon_{22} > 1.0$  では共沸点は  $x_2$  の小さい値へ移動し (図 4b), さらに  $\sigma_{11}/\sigma_{22} > 1.0$  にすると, その移動を小さくする (図 4b と 4a の比較)。正の共沸点の場合には, その  $x_2$  の値は, 負の場合とは逆方向に移動する。

図 6

$$T^* = 1.2$$

$$\xi = 0.6$$

$$\Delta = 0.0$$

図中の数字

$$\text{上: } \sigma_{11}/\sigma_{22}$$

$$\text{下: } \varepsilon_{11}/\varepsilon_{22}$$

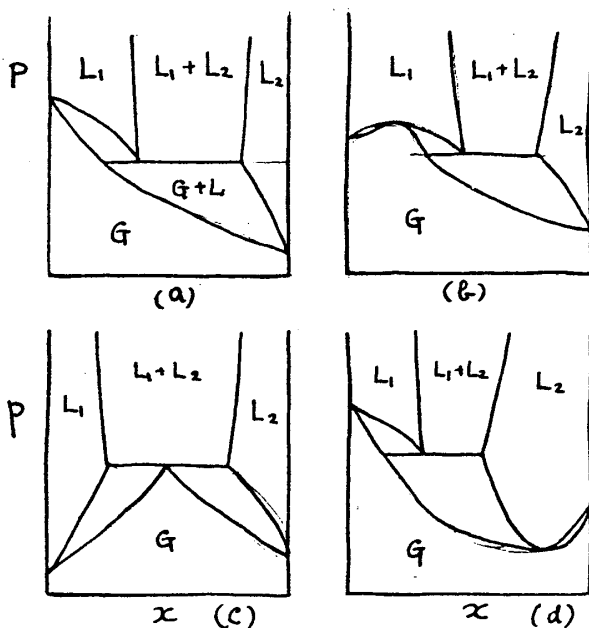
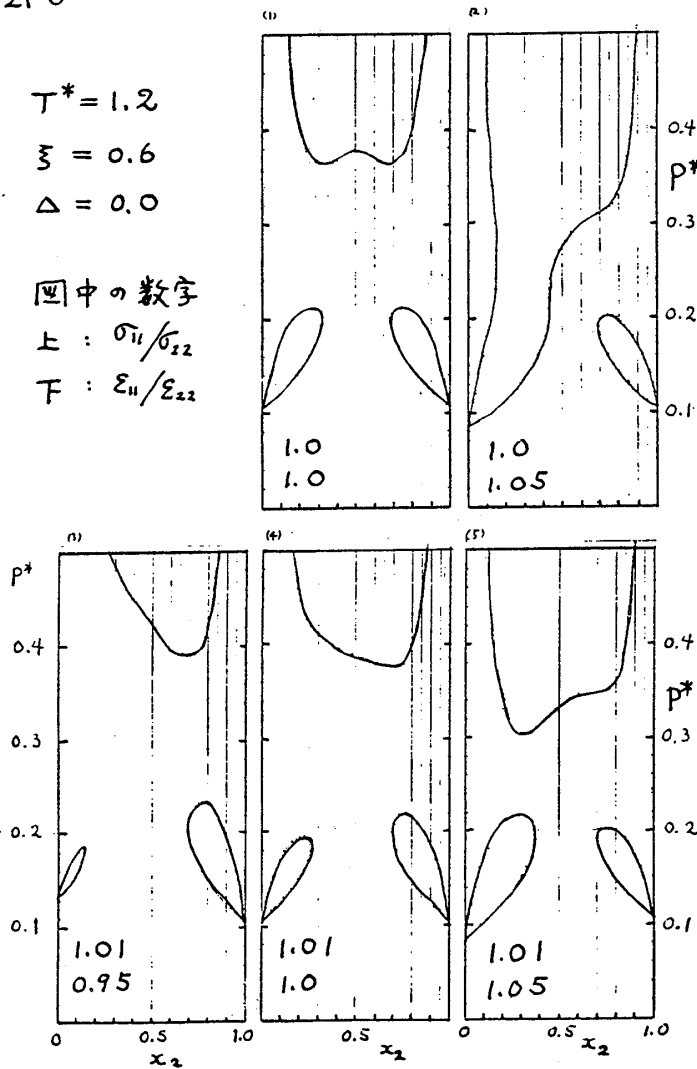


図 7.

図 6 は 異種分子間引力を  
図 5 の 場合よりさらに弱  
め  $\xi = 0.6$  について、  
 $\sigma_{11}/\sigma_{22}$ ,  $\varepsilon_{11}/\varepsilon_{22}$  を 1.0 から  
変化させた場合の  $p^*-x_2$   
図を示す。二成分混合  
液体の典型的相図と  
して、Rowlinson<sup>4)</sup> は 4 つ  
のタイプを挙げている  
(図 7)。いまのポテン  
シャルのモデルで (a) と (c)  
のタイプは実現できるが、  
さらに共沸点も存在す  
る (b) と (d) も実現でき  
るから、これから検討課  
題である。

- 1) M. Rigby, B. J. Alder, A. M. Sapse and C. E. Hecht, J. Chem. Phys. 52 (1970), 3665.
- 2) P. H. Van Konynenburg and R. L. Scott, Philos. Trans. Soc. London 298 (1980), 495.
- 3) T. Ichimura and A. Ueda, Mol. Phys. 42 (1981), 733; J. Chem. Phys. 74 (1981), 3566.
- 4) J. S. Rowlinson, Liquid and Liquid Mixtures (Butterworths, London, 1969) chap. 6.